

Δομή ενεργειακών ζωνών

Δ. Γ. Παπαγεωργίου
Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

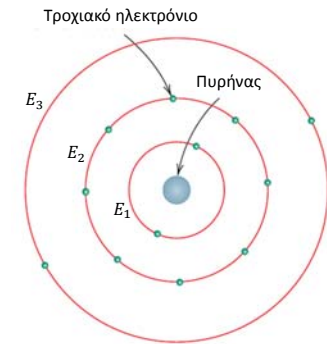
dparageo@cc.uoi.gr
http://pc164.materials.uoi.gr/dparageo

Ατομικό πρότυπο του Bohr

Βασικές αρχές του προτύπου Bohr

- Θετικά φορτισμένος πυρήνας στο κέντρο.
- Γύρω από τον πυρήνα βρίσκονται σε τροχιές τα αρνητικά ηλεκτρόνια, δεχόμενα από τον πυρήνα ελκτικές ηλεκτρικές δυνάμεις Coulomb.
- Τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινούνται γύρω από τον πυρήνα **μόνο** σε ορισμένες κυκλικές τροχιές (επιτρεπτές τροχιές).
- Το ηλεκτρόνιο σε κάθε τροχιά έχει συγκεκριμένη ενέργεια $E_1 < E_2 < E_3$

- Το ηλεκτρόνιο μπορεί να μεταβεί σε τροχιά μεγαλύτερης ενέργειας (με απορρόφηση ενέργειας) ή σε τροχιά μικρότερης ενέργειας (με εκπομπή ενέργειας).

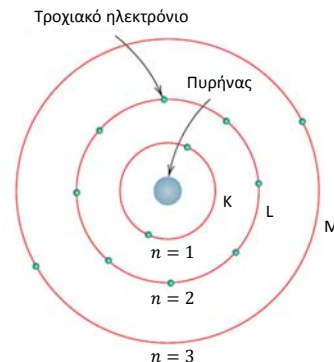


Κύριος κβαντικός αριθμός

Οι τροχιές χαρακτηρίζονται από ένα ακέραιο αριθμό

$n = 1, 2, 3, \dots$
Κύριος κβαντικός αριθμός

Οι τροχιές ονομάζονται και με τα γράμματα
 K, L, M, \dots



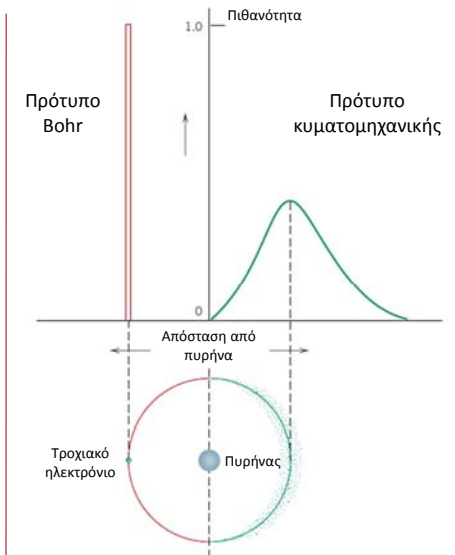
Niels Bohr 1885-1962

Ατομικό πρότυπο κυματομηχανικής

Το ατομικό πρότυπο του Bohr αποτυγχάνει σε άτομα βαρύτερα του υδρογόνου.

Πρότυπο κυματομηχανικής

- Το ηλεκτρόνιο έχει χαρακτηριστικά σωματιδίου και κύματος.
- Η θέση του ηλεκτρονίου περιγράφεται από την **πιθανότητα** να βρεθεί σε διάφορες περιοχές γύρω από τον πυρήνα.



Κβαντικοί αριθμοί

Κάθε κατάσταση χαρακτηρίζεται από τέσσερις αριθμούς

$$n, l, m_l, m_s$$

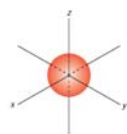
Κύριος κβαντικός αριθμός n

- Προσδιορίζει την στιβάδα
 $n = 1, 2, 3, 4, \dots$
 $n = K, L, M, N, \dots$
- Σχετίζεται με τη μέση απόσταση του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα

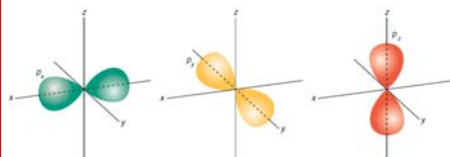
Δευτερεύων κβαντικός αριθμός l

- Προσδιορίζει την υποστιβάδα
 $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$
 $l = s, p, d, f, \dots$
- Σχετίζεται με την τροχιακή στροφορμή του ηλεκτρονίου
- Το σχήμα των τροχιών εξαρτάται από τον αριθμό l

Σχήμα τροχιακού s

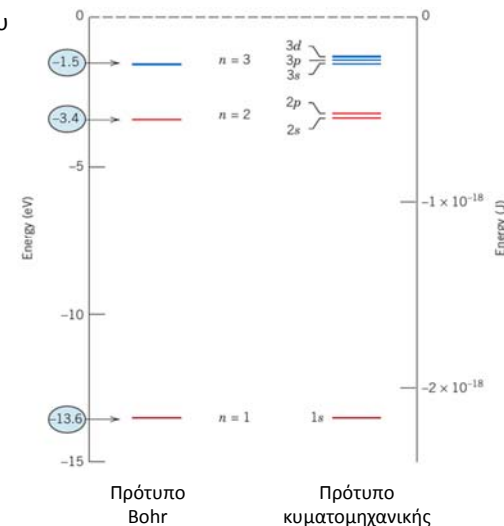


Σχήμα τροχιακού p



Κβαντικοί αριθμοί

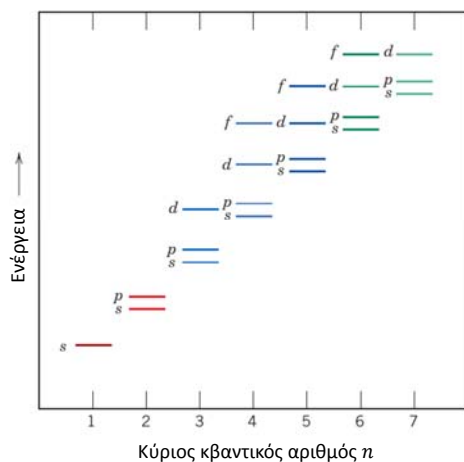
Ενεργειακές καταστάσεις του ατόμου του υδρογόνου



Μόνο μία ενεργειακή κατάσταση είναι κατειλημμένη

Κβαντικοί αριθμοί

Ενεργειακές καταστάσεις ανά στιβάδα και υποστιβάδα



- Για συγκεκριμένο αριθμό n οι ενέργειες των υποστιβάδων αυξάνονται:
 $E_s < E_p < E_d < E_f$
- Η ενέργεια της υποστιβάδας s αυξάνεται καθώς αυξάνεται ο κύριος αριθμός n :
 $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s}$

Κβαντικοί αριθμοί

Τρίτος κβαντικός αριθμός m_l

- Πλήθος ενεργειακών καταστάσεων εντός κάθε υποστιβάδας.
 $m_l = -l \dots 0 \dots l$
- Απουσία μαγνητικού πεδίου οι ενεργειακές καταστάσεις είναι ίδιες.
- Παρουσία μαγνητικού πεδίου οι ενεργειακές καταστάσεις διαχωρίζονται. Κάθε κατάσταση έχει λίγο διαφορετική ενέργεια.

Τέταρτος κβαντικός αριθμός m_s

- Σχετίζεται με την στροφορμή αυτοπεριστροφής (spin).
 $m_s = -1/2, +1/2$

Απαγορευτική αρχή του Pauli
Κάθε ενεργειακή κατάσταση μπορεί να έχει το πολύ δύο ηλεκτρόνια με αντίθετα spin.

Πόσες είναι οι διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις σε κάθε υποστιβάδα ;
 $2(2l + 1)$

Κβαντικοί αριθμοί – Σύνοψη

$$n = 1, 2, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$$

$$m_l = -l \dots 0 \dots l$$

$$m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$$

Παράδειγμα #1

Πόσες διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις έχει η στιβάδα $n = 3$ συνολικά ;

Για $n = 3$ οι υποστιβάδες είναι:
 $l = 0, 1, 2$

$l = 0$ (s)

Ο τρίτος κβαντικός αριθμός παίρνει μία τιμή: $m_l = 0$
Ο τέταρτος κβαντικός αριθμός παίρνει δύο τιμές: $m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
2 διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις.

$l = 1$ (p)

Ο τρίτος κβαντικός αριθμός παίρνει τιμές: $m_l = -1, 0, 1$
Ο τέταρτος κβαντικός αριθμός παίρνει δύο τιμές: $m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
6 διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις.

$l = 2$ (d)

Ο τρίτος κβαντικός αριθμός παίρνει τιμές: $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$
Ο τέταρτος κβαντικός αριθμός παίρνει δύο τιμές: $m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
10 διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις.

Σύνολο για όλη τη στιβάδα: $2+6+10=18$

Κβαντικοί αριθμοί

Ο αριθμός των διαθέσιμων ηλεκτρονιακών καταστάσεων στις 4 πρώτες στιβάδες.

Κύριος κβαντικός αριθμός n	Συμβολισμός στιβάδας	Υποστιβάδες l	Πλήθος καταστάσεων	Πλήθος ηλεκτρονίων	
				Ανά υποστιβάδα	Ανά στιβάδα
1	K	s	1	2	2
2	L	s, p	1, 3	2, 6	8
3	M	s, p, d	1, 3, 5	2, 6, 10	18
4	N	s, p, d, f	1, 3, 5, 7	2, 6, 10, 14	32

Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση

Δεν γεμίζουν όλες οι διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις με ηλεκτρόνια. Συμπληρώνονται πρώτα οι χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις με δύο ηλεκτρόνια αντίθετου spin.

Στοιχείο	Σύμβολο	Ατομικός αριθμός	Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση
Hydrogen	H	1	$1s^1$
Helium	He	2	$1s^2$
Lithium	Li	3	$1s^2 2s^1$
Beryllium	Be	4	$1s^2 2s^2$
Boron	B	5	$1s^2 2s^2 2p^1$
Carbon	C	6	$1s^2 2s^2 2p^2$
Nitrogen	N	7	$1s^2 2s^2 2p^3$
Oxygen	O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$
Fluorine	F	9	$1s^2 2s^2 2p^5$
Neon	Ne	10	$1s^2 2s^2 2p^6$
Sodium	Na	11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
Magnesium	Mg	12	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
Aluminum	Al	13	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
Silicon	Si	14	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

Στιβάδα n → $2p^3$
Υποστιβάδα l
Πλήθος ηλεκτρονίων

Παράδειγμα #2

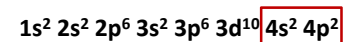
Η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του γερμανίου (Ge) είναι:



- Ποιος είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους;
- Πόσα είναι τα ηλεκτρόνια σθένους;
- Πόσα ηλεκτρόνια έχει η στιβάδα με $n=2$;

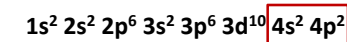
Παράδειγμα #2

a. Ποιος είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους;



Εξώτατη στιβάδα
 $n = 4$

b. Πόσα είναι τα ηλεκτρόνια σθένους;

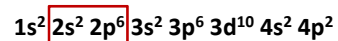


Εξώτατη στιβάδα
 $n = 4$

Υποστιβάδα s: 2 ηλεκτρόνια
Υποστιβάδα p: 2 ηλεκτρόνια
Σύνολο: 4 ηλεκτρόνια

Παράδειγμα #2

c. Πόσα ηλεκτρόνια έχει η στιβάδα με $n=2$;



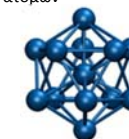
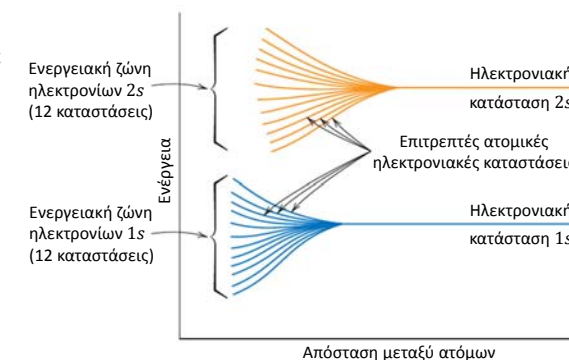
Στιβάδα με
 $n = 2$

Υποστιβάδα s: 2 ηλεκτρόνια
Υποστιβάδα p: 6 ηλεκτρόνια
Σύνολο: 8 ηλεκτρόνια

Δομή ενεργειακών ζωνών στα στερεά

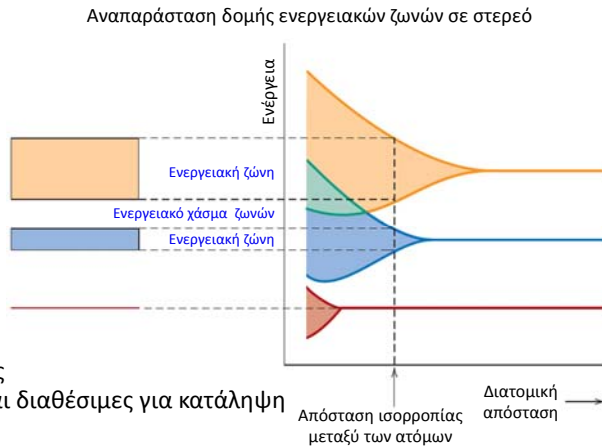
- Κάθε στερεό αποτελείται από μεγάλο αριθμό ατόμων.
- Όταν τα άτομα είναι σε μεγάλες αποστάσεις μεταξύ τους, έχουν ενεργειακές καταστάσεις σαν να είναι απομονωμένα άτομα.
- Καθώς τα άτομα πλησιάζουν δέχονται την επίδραση των γειτονικών ατόμων.
- Κάθε διακριτή ηλεκτρονιακή κατάσταση διαχωρίζεται σε πολλές κοντινές καταστάσεις. Σχηματίζεται **ηλεκτρονιακή ενεργειακή ζώνη**.

Ενέργεια των ηλεκτρονίων σαν συνάρτηση της απόστασης για συσσωμάτωμα 12 ατόμων.



Δομή ενεργειακών ζωνών στα στερεά

- Στο εσωτερικό κάθε ζώνης οι ενεργειακές καταστάσεις είναι διακριτές.
- Οι διαφορές μεταξύ γειτονικών καταστάσεων είναι υπερβολικά μικρές.
- Μεταξύ των ενεργειακών ζωνών μπορεί να υπάρχουν **χάσματα** (ενεργειακές περιοχές που δεν είναι διαθέσιμες για κατάληψη από ηλεκτρόνια).
- Για τις στιβάδες που είναι κοντινότερες στον πυρήνα μπορεί να μην υπάρχει σχηματισμός ενεργειακών ζωνών.



Δομή ενεργειακών ζωνών στα στερεά

Πόσες ενεργειακές καταστάσεις υπάρχουν σε κάθε ζώνη ;

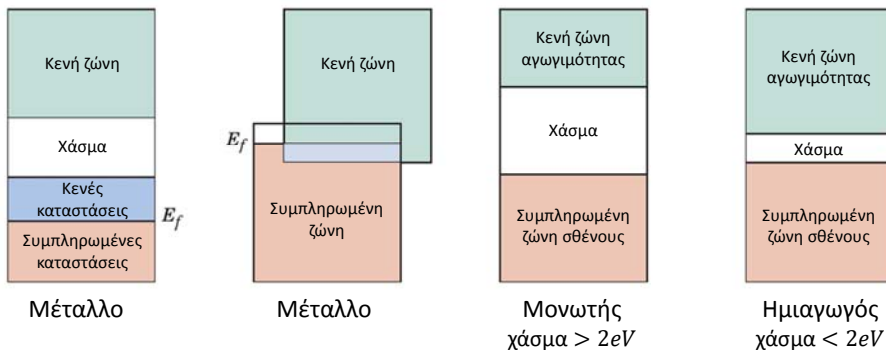
Ο αριθμός των καταστάσεων θα ισούται με το σύνολο των καταστάσεων που συνεισφέρουν όλα τα άτομα. Αν έχουμε ένα στερεό με N άτομα:

- Μια s ζώνη θα αποτελείται από N καταστάσεις
- Μια p ζώνη θα αποτελείται από $3N$ καταστάσεις

Κάθε ενεργειακή κατάσταση στη ζώνη μπορεί να δεχτεί δύο ηλεκτρόνια με αντίθετο spin.

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των στερεών είναι απόρροια της ηλεκτρονικής τους δομής, δηλαδή του τρόπου διεύθεσης των εξώτατων ζωνών και του τρόπου με τον οποίο συμπληρώνονται με ηλεκτρόνια.

Οι βασικοί τύποι ενεργειακών ζωνών



- Η ενέργεια που αντιστοιχεί στην υψηλότερη συμπληρωμένη κατάσταση σε $T = 0 K$ ονομάζεται **ενέργεια Fermi** και συμβολίζεται E_f
- Μόνο ηλεκτρόνια με ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια Fermi είναι ελεύθερα να επιταχυνθούν από το ηλεκτρικό πεδίο και έτσι να συμμετέχουν στην αγωγιμότητα.

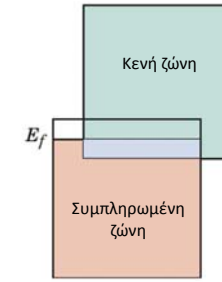
Ενεργειακές ζώνες στα μέταλλα



Τυπική δομή μετάλλων με ένα μοναδικό s ηλεκτρόνιο σθένους

Παράδειγμα: Χαλκός $4s^1$

Για N άτομα η ζώνη $4s$ μπορεί να φέρει $2N$ ηλεκτρόνια. Όμως μόνο οι μισές διαθέσιμες θέσεις συμπληρώνονται.



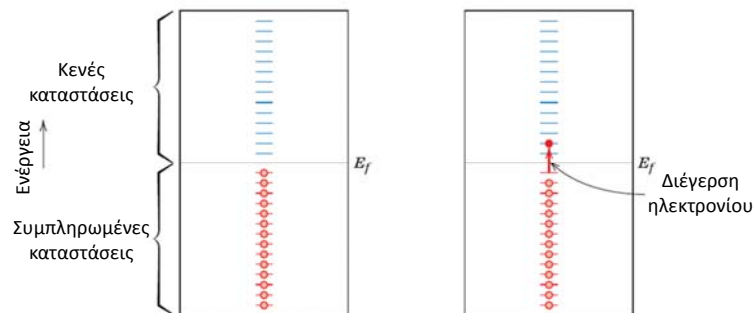
Αλληλοεπικάλυψη μιας κενής ζώνης με μια που έχει γεμίσει.

Παράδειγμα: Μαγνήσιο $3s^2$

Οι ζώνες $3s$ και $3p$ αλληλοεπικαλύπτονται.

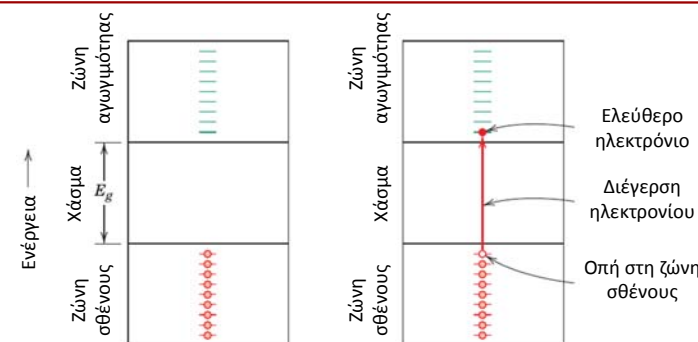
Κάποια ηλεκτρόνια από τη ζώνη s γεμίζουν τη ζώνη p .

Διέγερση ηλεκτρονίων στα μέταλλα



- Υπάρχουν κενές ενεργειακές καταστάσεις γειτονικές στη υψηλότερη συμπληρωμένη κατάσταση E_f
- Απαιτείται πολύ λίγη ενέργεια ώστε να διεγερθούν ηλεκτρόνια στις χαμηλότερες κενές καταστάσεις.

Διέγερση ηλεκτρονίων σε μονωτές και ημιαγωγούς



- Δεν υπάρχουν διαθέσιμες κενές καταστάσεις, γειτονικές στη ζώνη σθένους.
- Για να διεγερθεί ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας πρέπει να προσφερθεί ενέργεια (πχ. θερμότητα ή φως) τουλάχιστον ίση με E_g .
- Όσο μεγαλύτερη η E_g τόσο μικρότερη η πιθανότητα διέγερσης και άρα λιγότερα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας.
- Αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει αύξηση της προσφερόμενης θερμικής ενέργειας, συνεπώς περισσότερα ηλεκτρόνια μεταβαίνουν στη ζώνη αγωγιμότητας.